

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) Japan Patent Office (JP)
(12) Patent Disclosure Report (A)
(11) Patent Application Disclosure No.: H9-129240

(43) Disclosure Date: May 16, 1997

(51) Int. Cl. ⁶	Identification No.	Intra-office Filing No.	FI	Location of technical display
H01M 4/62			H01M 4/62	Z
4/02			4/02	C
10/40			10/40	Z

Examination Request: Not yet requested

Number of claims: 3

OL (Total of 6 pages)

(21) Patent Application: H7-282774

(22) Date of Application: October 31, 1995

(71) Applicant: 000005821
Matsushita Electric Industries Co., Ltd.
1006 Kadoma Oaza, Kadoma City, Osaka Prefecture

(72) Inventor: Satoko Kawano
At Matsushita Electric Industries Co., Ltd.
1006 Kadoma Oaza, Kadoma City, Osaka Prefecture

(72) Inventor: Takafumi Fujiwara
At Matsushita Electric Industries Co., Ltd.
1006 Kadoma Oaza, Kadoma City, Osaka Prefecture

(72) Inventor: Shigeo Kobayashi
At Matsushita Electric Industries Co., Ltd.
1006 Kadoma Oaza, Kadoma City, Osaka Prefecture

(74) Agent: Tomoyuki Takimoto, Attorney (and 1 other)

(54) Title of the Invention: Anhydrous electrolyte secondary cell

(57) Abstract

Issue

Improving the adhesive used on the positive electrode of an anhydrous electrolyte secondary cell specifically enhances the cycle characteristics.

Means of resolution

It is possible to prevent peeling of the active substance from the metal collector that occurs in conjunction with charge and discharge cycles by using a suitable amount of polyvinylidene fluoride and an organic compound having an imide base as the adhesive of the positive electrode. Anhydrous electrolyte secondary cells using this adhesive have superior cycle characteristics.

[see source for figure]

1. Cell case
2. Seal plate
3. Insulating backing
4. Electrode plate group
5. Positive electrode lead
6. Negative electrode lead
7. Insulating ring

Scope of Patent Claims

Claim 1

An anhydrous electrolyte secondary cell provided with a negative electrode composed of lithium, lithium alloy or a compound of that can absorb and release lithium, and a positive electrode composed of a compound that can charge and release electricity reversibly with lithium, characterized by using a mixture of a polyvinylidene fluoride and organic compound having an imide base as the adhesive that is a configurational element of the aforementioned positive electrode.

Claim 2

An anhydrous electrolyte secondary cell described in Claim 1 wherein the content ratio of the organic compound having an imide base to the positive electrode active substance is 0.05-0.25 weight parts.

Claim 3

An anhydrous electrolyte secondary cell described in Claim 1 or Claim 2 characterized by the organic compound having a chemical structure like that indicated in "chemical formula 1."

Detailed Explanation of the Invention

0001

Technical Field to Which the Invention Belongs

The present invention is an anhydrous electrolyte secondary cell, and in particular the present invention is related to improving the cell characteristics by improving the adhesive used for the positive electrode thereof.

0002

Prior Art

In recent years there has been rapid progress in making portable and cordless electronic devices. Compact, lightweight secondary cells having high energy density are primarily used as the power sources for these devices. Of these, anhydrous electrolyte secondary cells, especially lithium secondary cells, are highly regarded as cells having high energy density.

0003

In order to endure under heavy loads, it is preferable to make the electrode surface area large, and to have a large area of surface contact with the pair of electrodes. Specifically, it is advantageous to have a cell structure in which the positive and negative electrode active substances are coated on thin metal foil collectors together with a conductive material and an adhesive, and then to wind these in a spiral shape via a separator.

0004

This positive electrode, which uses a lithium composite oxide, is created by kneading together a conductive material with an adhesive that is dissolved in an organic solvent, coating this on a collector, drying, and then affixing by rolling, etc. Polyvinylidene fluoride (Japan Unexamined Patent Application Publication No. H4-249859) and polyimide resins (Japan Unexamined Patent Application Publication No. S57-210568) have been proposed as such adhesives.

0005

Nonetheless, although the polyvinylidene fluoride is suitable for unifying the positive electrode active substances because it has superior adhesion with metal oxide, its adhesion with the collector metal consisting of copper or aluminum, etc. is not all that satisfactory. For this reason, cells that utilize polyvinylidene fluoride as the adhesive of the positive electrode, which is composed of a compound that can absorb and release lithium, has the problems that the adhesion between the collector and the electrode layer deteriorates during repeated charge and discharge cycles, and the lifespan of the cell is shortened by the reduction in discharge capacity.

0006

In addition, polyimide resin is superior in adhesion with collector metal that is composed of copper or aluminum, etc., but it has low conductivity in relation to the collector metal. Consequently, batteries that use polyimide resin as the adhesive for the positive electrode, which is composed of a compound that can absorb and release lithium, has the problem that, although it is superior in charge and discharge cycle characteristics, there is little discharge capacity because the cell has high internal resistance.

0007

Problems to Be Solved by the Invention

The present invention offers an anhydrous electrolyte secondary cell that prevents peeling of the positive electrode active substance from the collector metal, and has little reduction capacity for repeated charge and discharge cycles.

0008

Means to Resolve the Problems

In order to resolve the aforementioned problems, the present invention is characterized by providing a negative electrode that is composed of lithium, lithium alloy, or a compound that can absorb and release lithium, and a positive electrode that is composed of a compound that can charge and discharge reversibly with lithium, and by using a mixture of polyvinylidene fluoride and an organic compound having an imide base as the adhesive which is a compositional element of that positive electrode. The positive electrode in the present invention is created by using a mixture of polyvinylidene fluoride dissolved in an organic solvent and an organic compound having an imide base as the adhesive, by kneading this together with a conductive substance, and by coating on the collector, drying, and then affixing by rolling, etc.

0009

Compounds 1-29, indicated by "chemical formula 1" are organic compounds having an imide base that have superior adhesion with collector metal. ✓

0010

Chemical compound 1

[see source for figure]

Compounds 1-12

(1-12 correspond to $n=1-12$)

Compound 13

Compound 14

Compound 15

Compound 16

Compound 17

Compounds 18-29

(18-29 correspond to $n=1-12$)

0011

Forms of Embodying the Invention

Polyvinylidene fluoride and organic compound having an imide base are used as the adhesive in the cell of the present invention. Adhesion with the positive electrode active substance can be

realized by the polyvinylidene fluoride, and the adhesion between the positive electrode active substance and the collector metal can be realized by the organic compound having an imide base. This can resolve the previous problems, specifically, the deterioration of the adhesion between the collector and the electrode layer upon repeated charge and discharge cycles, and the short cell lifespan caused by reduced discharge capacity.

0012

Although the adhesion with the collector metal is improved when the content ratio of organic compound having an imide base is too large in relation to the positive electrode active substance, the conductivity in relation to the collector metal is low, and therefore the discharge characteristics under a heavy load become unsatisfactory. For this reason, the content percentage of organic compound having an imide base in relation to the positive electrode active substance is preferably 0.05-0.25 weight parts. ✓

0013

Embodiments

Embodiment 1

An embodiment of the present invention will be explained below while referring to the diagrams. A vertical cross-sectional diagram of a cylindrical cell utilizing the present embodiment is indicated in Figure 1. In the diagram, 1 indicates a cell case processed from an organic electrolyte-resistant stainless steel plate; 2 indicates a seal plate provided with a safety seal; and 3 indicates an insulating backing. 4 is an electrode plate group, wherein the positive electrode and the negative electrode are wound in multiple spiral windings via a separator, and are housed in the case 1. A positive electrode lead 5 is drawn out from the aforementioned positive electrode and is connected to the seal plate 2, and a negative electrode lead 6 is drawn out from the negative electrode and is connected to the bottom of the seal case 1. 7 indicates insulating rings, and these are provided respectively on the top and bottom of the electrode plate group 4.

0014

The positive electrode uses $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ as the active substance. Four weight parts of acetylene black are mixed in relation to 10 weight parts positive electrode active substance. To this, N-methyl pyrrolidone, in which 4 weight parts polyvinylidene fluoride and 0.1 weight parts chemical compounds 1-29 (corresponding to cells 1-29 respectively) expressed by chemical formula 1 have been dissolved, is added as the adhesive, and this is kneaded into a paste. Next, this paste is coated onto both sides of aluminum film, dried, and then rolled to make a positive electrode with a thickness of 0.14 mm, a width of 37 mm, and a length of 250 mm. ✓

00015

The negative electrode uses graphitized mesophase spherules (called mesophase graphite hereinafter). Three weight parts styrene/butadiene rubber is mixed with 100 weight parts of this

mesophase graphite as the adhesive, carboxymethyl cellulose aqueous solution is added, and this is kneaded into a paste. This paste is coated onto both sides of copper foil, dried, and then made into a negative electrode with a thickness of 0.21 mm, a width of 39 mm, and a length of 280 mm by rolling.

00016

Then, an aluminum lead is attached to the positive electrode, and a nickel lead is attached to the negative electrode. A polyethylene separator with a thickness of 0.025 mm, a width of 45 mm, and a length of 740 mm is placed between them, they are wound into a spiral shape, and housed in a cell case with a diameter of 14.0 mm and a height of 50 mm.

0017

Lithium phosphate hexafluoride is dissolved in a 1/1 mol ratio in a mixed medium of ethylene carbonate and ethyl methyl carbonate in a 20:80 volume ratio. This is taken as the electrolyte, and infused into the cell case. The cell is completed by sealing the case.

0018

Embodiment 2

Four weight parts polyvinylidene fluoride and N-methyl pyrrolidone solution, in which 0.2 weight parts compound 1 expressed by chemical formula 1 is dissolved, is added as the adhesive in relation to 100 weight parts positive electrode active substance. Cell 30 is made by configuring the positive electrode plate and cell in the same manner as in Embodiment 1.

0019

Embodiment 3

Four weight parts polyvinylidene fluoride and N-methyl pyrrolidone solution, in which 1.0 weight part compound 1 expressed by chemical formula 1 is dissolved, is added as the adhesive in relation to 100 weight parts positive electrode active substance. Cell 31 is made by configuring the positive electrode plate and cell in the same manner as in Embodiment 1.

0020

Comparative Example 1

N-methyl pyrrolidone solution, in which only 4 weight parts polyvinylidene fluoride is dissolved, is added as the adhesive in relation to 100 weight parts positive electrode active substance. Cell 32 is made by configuring the positive electrode plate and cell in the same manner as in Embodiment 1.

0021

Comparative Example 2

N-methyl pyrrolidone solution, in which only 4 weight parts of compound 1 expressed by chemical formula 1 is dissolved, is added as the adhesive in relation to 100 weight parts positive electrode active substance. Cell 33 is made by configuring the positive electrode plate and cell in the same manner as in Embodiment 1.

0022

High load charge and discharge cycle tests were conducted on these batteries under the following conditions. Charging was conducted at a constant voltage charge of 4.2 V for two hours, and it was set up so that there was a constant current charge at 420 mA until the cell voltage reached 4.2 V. Then, the high load discharge test was conducted at 1220 mA, and the cycle test was conducted at 610 mA. The final discharge voltage was 3.0 V. This charging and discharging was conducted in a 20°C environment. In the cycle test, the fifth cycle discharge capacity was taken as the initial capacity, the time when the discharge capacity deteriorated to 300 mAh was taken as the final cycle lifespan period, and the number of cycles was read. The results are indicated in tables 1-2.

0023

Table 1

Cell	Amount of BMI added (weight parts)	Initial capacity (mAh)	High load capacity (mAh)	Final lifespan period (number of cycles)
Cell 1	0.10	602	548	876
Cell 2	0.10	608	542	878
Cell 3	0.10	600	536	866
Cell 4	0.10	595	530	830
Cell 5	0.10	601	544	844
Cell 6	0.10	605	538	855
Cell 7	0.10	590	528	850
Cell 8	0.10	588	530	860
Cell 9	0.10	576	531	840
Cell 10	0.10	580	526	866
Cell 11	0.10	588	533	863
Cell 12	0.10	582	520	870
Cell 13	0.10	610	540	880
Cell 14	0.10	605	544	838
Cell 15	0.10	592	532	866
Cell 16	0.10	582	536	871
Cell 17	0.10	589	528	879

0024

Table 2

Cell	Amount of BMI added (weight parts)	Initial capacity (mAh)	High load capacity (mAh)	Final lifespan period (number of cycles)
Cell 18	0.10	610	542	876
Cell 19	0.10	608	544	881
Cell 20	0.10	599	538	866
Cell 21	0.10	605	540	860
Cell 22	0.10	591	536	852
Cell 23	0.10	589	522	848
Cell 24	0.10	581	533	828
Cell 25	0.10	588	526	833
Cell 26	0.10	592	530	841
Cell 27	0.10	580	528	828
Cell 28	0.10	592	529	844
Cell 29	0.10	588	522	830
Cell 30	0.20	613	537	882
Cell 31	1.00	597	388	888
Cell 32	0.00	608	579	422
Cell 33	4.00	481	186	408

0025

It can be understood from Tables 1-2 that initial capacity of the cells when conducting the constant current discharge at 610 mA was nearly the same for the cell using only a polyvinylidene fluoride as the adhesive (cell 32) as it was for the cells in which compounds 1-29 expressed by chemical formula 1 were added to the polyvinylidene fluoride (cells 1-31). However, the cell that had only an organic compound including an imide base as the adhesive (cell 33) had noticeably less capacity. This is because organic compounds including an imide base are superior in adhesion to the collector metal, but have high cell internal resistance because there is no conductivity in relation to the collector metal.

0026

Moreover, when conducting fixed current discharge with a high load of 1220 mA, the cells, in which the adhesive was 0.1-0.2 weight parts compounds 1-29 expressed by chemical formula 1 added to polyvinylidene fluoride (cells 1-30) were not found to have that large of a capacity reduction compared to the cell in which the adhesive was only polyvinylidene fluoride (cell 32). However, the cell in which 1.0 weight part compound 1 expressed by chemical formula 1 was added to polyvinylidene fluoride (cell 31) and the cell in which the adhesive was only an organic

compound containing an imide base (cell 33) had a noticeably reduced capacity. This is because organic compounds having an imide base are not in themselves conductive, and because the conductivity in relation to the collector metal becomes lower as the content percentage of organic compound including an imide base becomes larger in the adhesive.

0027

Moreover, compared to the cell with an adhesive of polyvinylidene fluoride (cell 32), the cells that had compounds 1-29 expressed by chemical formula 1 added to the polyvinylidene fluoride (cells 1-31) had a notably improved number of cycles by the end of the lifespan. Because the superior adhesiveness of the BMI in the adhesive in relation to the collector metal prevents peeling of the positive electrode active substance from the collector metal in conjunction with repeated charge and discharge cycles, there was little reduction of capacity in conjunction with the repetition of charge and discharge cycles. In addition, as more organic compound containing an imide base was added into the adhesive, the number of cycles increased, but no great difference in the number of the respective cycles was observed. This is because even a small amount of BMI in the adhesive supports sufficient adhesiveness in relation to the collector metal. The cell in which the adhesive was only an organic compound containing an imide base (cell 33) did not have very many cycles by the end of the lifespan, but this was because the initial capacity was small, and it quickly deteriorated to a discharge capacity of 300 mAh.

0028

From the above, the present invention can prevent peeling of the active substance from the collector metal in conjunction with the charge and discharge cycles by using a suitable amount of organic compound containing an imide base together with polyvinylidene fluoride as the positive electrode adhesive of an anhydrous electrolyte secondary cell, and thereby, the present invention can improve the cell cycle characteristics.

0029

Further, $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ was used as the positive electrode active substance in the aforementioned embodiment, but similar results can be obtained by using such positive electrode materials and lithium composite oxides expressed by the general formulae Li_xNiO_2 , Li_xCoO_2 , $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1.2$), or lithium composite oxides expressed by general formula $\text{Li}_x\text{N}_{(1-y)}\text{M}_y\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1.2$, $0 \leq y \leq 0.5$, N, M, are two or more kinds of metal elements such as Ni, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Al, B).

0030

In addition, the aforementioned embodiments were evaluated using cylindrical cells, but similar results could be obtained by using different shaped cells, such as a square cells.

0031

Further, carbon material was used in the negative electrode in the aforementioned embodiments, but because the effectiveness of the present invention is used for the positive electrode plate, the same effect can be obtained even if using lithium, lithium alloy, or a compound that can absorb and release lithium.

0032

Lithium phosphate hexafluoride was used as the electrolyte in the aforementioned embodiments, but the same effect could be obtained by using salts containing lithium, for example, lithium perchlorate, lithium borate tetrafluoride, lithium sulfate trifluoromethane, lithium arsenate hexachloride, etc.

0033

Further, a mixed medium of ethylene carbonate and ethyl methyl carbonate was used in the aforementioned embodiment, but the same effect could be obtained by using other anhydrous media, for example, cyclic esters such as propylene carbonate, cyclic ethers such as tetrahydrofuran, linked ethers such as dimethoxyethane, linked esters such as methyl propionate, and multi-element compound media of these.

0034

Effects of the Invention

As described above, according to the present invention, by using a suitable amount of an organic compound having an imide base together with polyvinylidene fluoride as the adhesive for the positive electrode, it is possible to offer an anhydrous electrolyte secondary cell with superior cycle characteristics because peeling of the active substance from the collector metal in conjunction with the charge and discharge cycles can be prevented.

Brief Description of the Diagrams

Figure 1 is a cross-section diagram of a cylindrical cell used in the embodiments of the present invention and in the comparative examples.

Legend

[see source for figure]

1. Cell case
2. Seal plate
3. Insulating backing
4. Electrode plate group
5. Positive electrode lead
6. Negative electrode lead
7. Insulating ring

Figure 1

[see source for figure]

1. Cell case
2. Seal plate
3. Insulating backing
4. Electrode plate group
5. Positive electrode lead
6. Negative electrode lead
7. Insulating ring

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-129240

(43)公開日 平成9年(1997)5月16日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/62			H 0 1 M 4/62	Z
4/02			4/02	C
10/40			10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平7-282774

(22)出願日 平成7年(1995)10月31日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 河野 智子

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 藤原 隆文

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 小林 茂雄

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

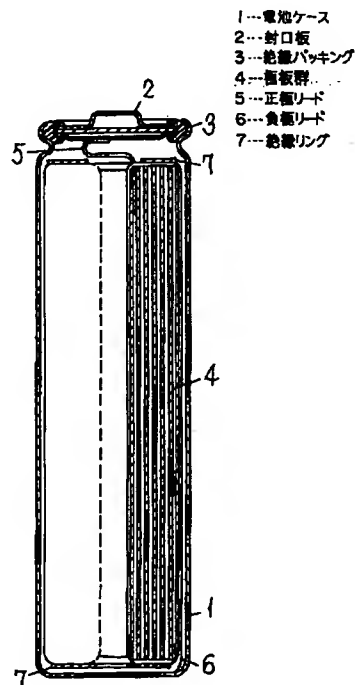
(74)代理人 弁理士 滝本 智之 (外1名)

(54)【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57)【要約】

【課題】 非水電解液二次電池の正極に使用する結着剤の改良により、特にサイクル特性の改良を行う。

【解決手段】 正極の結着剤としてポリフッ化ビニリデンと共にイミド基を有する有機化合物を適量用いることで、充放電サイクルに伴う活物質の集電体金属からの剥離を防ぐことができ、これを用いた非水電解液二次電池はサイクル特性に優れる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】リチウム、リチウム合金、またはリチウムを吸蔵・放出し得る化合物からなる負極と、リチウムを可逆的に充放電可能な化合物からなる正極を備え、前記正極の構成要素である結着剤として、ポリフッ化ビニリデンとイミド基を有する有機化合物の混合物を用いることを特徴とした非水電解液二次電池。

【請求項2】イミド基を有する有機化合物の正極活物質に対する含有比率が0.05～0.25重量部である請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項3】有機化合物が「化学式1」で示すような化学構造であることを特徴とする請求項1または2記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は非水電解液二次電池、特にその正極に使用する結着剤の改良により電池特性を向上するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、電子機器のポータブル化、コードレス化が急速に進んでおり、これらの電源として主に小型、軽量で高エネルギー密度を有する二次電池が使用されている。中でも非水電解液二次電池、とりわけリチウム二次電池は高電圧、高エネルギー密度を有する電池として有望視されている。

【0003】これらの重負荷に耐えうるためには電極の表面積を大きくし、対極との接触面積を大きくするのが望ましい。すなわち、電池構造として、正・負極の活物質を導電材、結着剤と共に薄い金属箔の集電体上に塗布し、セパレーターを介して巻回する渦巻状構造が有利である。

【0004】このリチウム複合酸化物を使用した正極は、有機溶剤に溶解した結着剤と導電材と共に混練し、集電体に塗布、乾燥した後、圧延などにより接着して作成されており、その結着剤としてポリフッ化ビニリデン（特開平4-249859号公報）やポリイミド樹脂（特開昭57-210568号公報）が提案されている。

【0005】しかしながら、ポリフッ化ビニリデンは、金属酸化物との密着性には優れるので正極活物質同士を一体化するには適しているが、銅、アルミニウムなどからなる集電体金属との密着性はさほど良くない。このため、ポリフッ化ビニリデンをリチウムを吸蔵・放出しうる化合物からなる正極の結着剤として用いた電池は、充放電サイクルを繰り返すうちに集電体と電極層との密着性が悪化し、放電容量が低下することで電池の寿命が短くなるといった問題がある。

【0006】また、ポリイミド樹脂は銅、アルミニウムなどからなる集電体金属との密着性には優れているが、集電体金属に対する導電性が低い。よって、ポリイミド樹脂をリチウムを吸蔵・放出しうる化合物からなる正極の結着剤として用いた電池は、電池の内部抵抗が高くなるため、充放電サイクル特性には優れても放電容量が小さくなるといった問題がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、正極活物質の集電体金属からの剥離を防ぎ、充放電サイクルの繰り返しに伴う容量低下の少ない非水電解液二次電池を提供するものである。

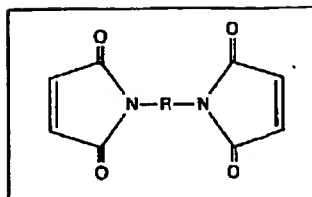
【0008】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するため、本発明はリチウム、リチウム合金、またはリチウムを吸蔵・放出し得る化合物からなる負極と、リチウムを可逆的に充放電可能な化合物からなる正極を備え、前記正極の構成要素である結着剤として、ポリフッ化ビニリデンとイミド基を有する有機化合物の混合物を用いることを特徴とする。本発明における正極は、有機溶剤に溶解したポリフッ化ビニリデンとイミド基を有する有機化合物の混合物を結着剤として用い、導電材と共に混練し、集電体に塗布、乾燥した後、圧延などにより接着して作成される。

【0009】イミド基を有する有機化合物としては、「化学式1」で示す化合物1～29が集電体金属との密着性に優れている。

【0010】

【化1】



化合物1~12 (1~12はn=1~12に対応)	R=
化合物13	R=
化合物14	R=
化合物15	R=
化合物16	R=
化合物17	R=
化合物18~29 (18~29はn=1~12に対応)	R=

【0011】

【発明の実施の形態】本発明電池においては、ポリフッ化ビニリデンとイミド基を有する有機化合物を結着剤として用い、正極活物質同士の密着性はポリフッ化ビニリデン、正極活物質と集電体金属との密着性はイミド基を有する有機化合物によってそれぞれ実現される。このため、充放電サイクルを繰り返すうちに集電体と電極層との密着性が悪化し、放電容量が低下することで電池の寿命が短くなるといった従来の問題を解決できる。

【0012】イミド基を有する有機化合物の正極活物質に対する含有比率が大きすぎると、集電体金属との結着性は向上するものの、集電体金属に対する導電性が低くなるので、重負荷での放電特性が好ましくない。このため、イミド基を有する有機化合物の正極活物質に対する含有比率は0.05~0.25重量部であることがより望ましい。

【0013】

【実施例】

(実施例1) 以下、本発明の実施例を図面を参照にしながら説明する。図1に本実施例に用いた円筒型電池の縦断面図を示す。図において、1は耐有機電解液性のステンレス鋼板を加工した電池ケース、2は安全弁を設けた封口板、3は絶縁パッキングを示す。4は極板群であり、正極および負極がセパレーターを介して複数回渦巻状に巻回されてケース1内に収納されている。そして上記正極からは正極リード5が引き出されて封口板2に接続され、負極からは負極リード6が引き出されて電池ケース1の底部に接続されている。7は絶縁リングで極板群4の上下部にそれぞれ設けられている。

【0014】正極は、活物質として $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ を使用した。正極活物質10重量部に対してアセチレンブラック4重量部を混合し、ポリフッ化ビニリデン4重量部と化学式1で表される化合物1~29(それぞれ電池1~29に相当)を0.1重量部を溶解したN-

メチルピロリドン溶液を結着剤として加え、混練してペースト状にした。次にこのペーストをアルミニウム箔の両面に塗工し、乾燥後、圧延して厚さ0.14mm、幅37mm、長さ250mmの正極板とした。

【0015】負極はメソフェーズ小球体を黒鉛化したもの（以下メソフェーズ黒鉛と称す）を使用した。このメソフェーズ黒鉛100重量部にスチレン／ブタジエンゴム3重量部を結着剤として混合し、カルボキシメチルセルロース水溶液を加えて混練し、ペースト状にした。そしてこのペーストを銅箔の両面に塗工し、乾燥後、圧延して厚さ0.21mm、幅39mm、長さ280mmの負極板とした。

【0016】そして、正極板にはアルミニウム製、負極板にはニッケル製のリードをそれぞれ取りつけ、厚さ0.025mm、幅45mm、長さ740mmのポリエチレン製のセパレータを介して渦巻状に巻回し、直径14.0mm、高さ50mmの電池ケースに納入した。

【0017】電解液にはエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとを20：80の体積比で混合した溶媒に電解液として1モル／lの六フッ化リン酸リチウムを溶解したものを注液した。そして電池を封口し完成電池とした。

【0018】（実施例2）正極活物質100重量部に対して、ポリフッ化ビニリデン4重量部と化学式1で表される化合物1を0.2重量部溶解したN-メチルピロリドン溶液を結着剤として加え、実施例1と同様に正極板および電池を構成し、電池30とした。

【0019】（実施例3）正極活物質100重量部に対して、ポリフッ化ビニリデン4重量部と化学式1で表される化合物1を1.0重量部を溶解したN-メチルピロリドン溶液を結着剤として加え、実施例1と同様に正極板および電池を構成し、電池31とした。

【0020】（比較例1）正極活物質100重量部に対して、ポリフッ化ビニリデン4重量部のみを溶解したN-メチルピロリドン溶液を結着剤として加え、実施例1と同様に正極板および電池を構成し、電池32とした。

【0021】（比較例2）正極活物質100重量部に対して、化学式1で表される化合物1を4重量部のみを溶解したN-メチルピロリドン溶液を結着剤として加え、実施例1と同様に正極板および電池を構成し、電池33とした。

【0022】これらの電池について以下の条件で高負荷放電試験と充放電サイクル試験を行った。充電は4.2Vで2時間の定電圧充電を行い、電池電圧が4.2Vに達するまでは420mAの定電流充電となるように設定した。そして高負荷放電試験は1220mA、サイクル試験は610mAで定電流放電を行い、放電終止電圧を3.0Vとした。このような充放電を20℃の環境下で行った。サイクル試験においては、5サイクル目の放電容量を初期容量とし、放電容量が300mAhに劣化した時点をサイクル寿命末期としてそのサイクル数の値を読んだ。結果を表1～2に示す。

【0023】

【表1】

電池	BMI添加量 (重量部)	初期容量 (mAh)	高負荷容量 (mAh)	寿命末期 サイクル数
電池1	0.10	602	548	876
電池2	0.10	608	542	878
電池3	0.10	600	536	866
電池4	0.10	595	530	830
電池5	0.10	601	544	844
電池6	0.10	605	538	855
電池7	0.10	590	528	850
電池8	0.10	588	530	860
電池9	0.10	576	531	840
電池10	0.10	580	526	866
電池11	0.10	588	533	863
電池12	0.10	582	520	870
電池13	0.10	610	540	880
電池14	0.10	605	544	838
電池15	0.10	592	532	866
電池16	0.10	582	536	871
電池17	0.10	589	528	879

【0024】

【表2】

電池	BMI添加量 (重量部)	初期容量 (mAh)	高負荷容量 (mAh)	寿命末期 サイクル数
電池18	0.10	610	542	876
電池19	0.10	608	544	881
電池20	0.10	599	538	866
電池21	0.10	605	540	880
電池22	0.10	591	536	852
電池23	0.10	589	522	848
電池24	0.10	581	533	828
電池25	0.10	588	526	833
電池26	0.10	592	530	841
電池27	0.10	580	528	828
電池28	0.10	592	529	844
電池29	0.10	588	522	830
電池30	0.20	613	537	882
電池31	1.00	597	388	888
電池32	0.00	608	579	422
電池33	4.00	481	186	408

【0025】表1～2より、610mAで定電流放電を行った場合の電池の初期容量は、結着剤がポリフッ化ビニリデンのみの電池（電池32）とポリフッ化ビニリデンに化学式1で表される化合物1～29を加えた電池（電池1～31）でほとんど変わらないことがわかる。しかし、結着剤がイミド基を含む有機化合物のみの電池（電池33）だけは、とりわけ容量が小さかった。これは、イミド基を含む有機化合物が集電体金属との密着性には優れているが、集電体金属に対する導電性がないため電池の内部抵抗が高くなるからである。

【0026】また、1220mAの高負荷で定電流放電を行った場合、結着剤がポリフッ化ビニリデンに化学式1で表される化合物1～29を0.1～0.2重量部加えた電池（電池1～30）は結着剤がポリフッ化ビニリデンのみの電池（電池32）に比べてあまり大きな容量の減少は見られなかったが、ポリフッ化ビニリデンに化学式1で表される化合物1を1.0重量部加えた電池（電池31）と結着剤がイミド基を含む有機化合物のみの電池（電池33）は著しく容量が減少した。これは、イミド基を含む有機化合物そのものに導電性がないため、結着剤中のイミド基を含む有機化合物の含有比率が大きくなると集電体金属に対する導電性が低くなるためである。

【0027】また、結着剤がポリフッ化ビニリデンのみの電池（電池32）と比較して、ポリフッ化ビニリデンに化学式1で表される化合物1～29を加えた電池（電池1～31）は寿命末期のサイクル数が著しく向上した。これは、結着剤中のBMIの集電体金属に対する優れた密着性により、充放電サイクルの繰返しに伴う正

極活物質の集電体金属からの剥離が防げるので、充放電サイクルの繰返しに伴う容量低下が小さくなるためである。また、結着剤中のイミド基を含む有機化合物の添加量の増加に伴いサイクル数も増えたが、それぞれのサイクル数に大きな違いは見られなかった。これは、結着剤中のBMIが少量でも、集電体金属に対する密着性が十分保持されるためである。結着剤がイミド基を含む有機化合物のみの電池（電池33）の寿命末期のサイクル数はあまり大きくないが、これは初期容量が小さいため、放電容量が300mAhに劣化するのが早いだけである。

【0028】以上のことから本発明は、非水電解液二次電池の正極の結着剤としてポリフッ化ビニリデンと共にイミド基を有する有機化合物を適量用いることで、充放電サイクルに伴う活物質の集電体金属からの剥離を防ぐことができ、それにより電池のサイクル特性を向上することができる。

【0029】なお、上記実施例においては正極活物質として $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ を使用した。活物質が一般式 Li_xNiO_2 、 Li_xCoO_2 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1.2$) で表されるリチウム複合酸化物、もしくは、一般式 $\text{Li}_x\text{N}_{(1-y)}\text{M}_y\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1.2$, $0 \leq y \leq 0.5$, N, MはNi, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Al, B等の金属元素のうち2種類以上) で表されるリチウム複合酸化物などの正極材料を用いても、同様の効果が得られる。

【0030】また、上記実施例においては円筒型の電池を用いて評価を行ったが、角型など電池形状が異なっても、同様の結果が得られる。

【0031】さらに、上記実施例において負極には炭素質材料を用いたが、本発明における効果は正極板において作用するため、リチウム、リチウム合金、リチウムを吸蔵・放出し得る化合物などを用いても同様の効果が得られる。

【0032】また、上記実施例において電解質として六フッ化リン酸リチウムを使用した。ほかのリチウム含有塩、例えば過塩素酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、六フッ化ヒ酸リチウムなどでも同様の効果が得られた。

【0033】さらに、上記実施例ではエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの混合溶媒を用いたが、ほかの非水溶媒、例えば、プロピレンカーボネートなどの環状エステル、テトラヒドロフランなどの環状エーテル、ジメトキシエタンなどの鎖状エーテル、プロピオン酸メチルなどの鎖状エステルなどの非水溶媒や、これらの多元系混合溶媒を用いても同様の効果が得られた。

【0034】

【発明の効果】以上のように本発明による正極の結着剤としてポリフッ化ビニリデンと共にイミド基を有する有機化合物を適量用いることで、充放電サイクルに伴う活物質の集電体金属からの剥離を防ぐことができるため、サイクル特性に優れた非水電解液二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例および比較例における円筒型電池の断面図

【符号の説明】

- 1 電池ケース
- 2 封口板
- 3 絶縁パッキング
- 4 極板群
- 5 正極リード
- 6 負極リード
- 7 絶縁リング

【図1】

